

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2001 (14.03.01)	
International application No. PCT/JP00/04719	Applicant's or agent's file reference 100124-WO-00
International filing date (day/month/year) 13 July 2000 (13.07.00)	Priority date (day/month/year) 19 July 1999 (19.07.99)
Applicant OKUDA, Nobuyuki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

22 December 2000 (22.12.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 100124-WO-00	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04719	International filing date (day/month/year) 13 July 2000 (13.07.00)	Priority date (day/month/year) 19 July 1999 (19.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 8/02, 8/10		
Applicant SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
MAY 10 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 22 December 2000 (22.12.00)	Date of completion of this report 18 September 2001 (18.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04719

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/04719

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-3	YES
	Claims	1, 4-9	NO
Inventive step (IS)	Claims	2-3	YES
	Claims	1, 4-9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 3-25857, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 4 February 1991 (04.02.91); claims (Family: none)

Document 2: JP, 10-255823, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 September 1998 (25.09.98); claims and page 3, right column, lines 35-38 (Family: none)

Claims 1 and 8-9 are not novel and do not involve an inventive step in the light of Document 1 or Document 2 cited in the international search report.

Document 1 discloses a separator for a fuel cell, wherein the surface is coated with a conductive diamond layer, and diamond is a hard substance (page 2, upper right column, lines 8-14); and the diamond layer can be formed by a process such as sputtering (page 4, upper right column, line 12 to lower left column, line 6).

Solid polymer electrolyte fuel cells are encompassed within fuel cells, and there is no identifiable difference between Claim 1 and the above disclosure in Document 1. Moreover, a person skilled in the art could easily conceive of applying the invention disclosed in Document 1 to a solid polymer electrolyte fuel cell.

Document 2 discloses a separator for a solid polymer electrolyte fuel cell, wherein a layer containing

conductive carbon material is formed on the surface, and discloses formation of the layer containing conductive carbon material by a process such as CVD, PVD or spraying (page 3, right column lines 35-38).

In the invention as set forth in Claim 1, "hard" in "a hard carbon film" describes specific property, although the degree of hardness of the carbon film is unclear; however, the processes for producing the invention according to Claim 1 (page 3, lines 14-17) are the same as in Document 2, so it can be assumed that a hard carbon film can also be formed in the invention disclosed in Document 2.

The insertion of a monolayer film of a metal carbide, metal nitride or metal carbonitride, or a laminated film or mixed film containing two or more such compounds, between the hard conductive carbon film and the separator base in the inventions set forth in Claims 2 and 3 is not disclosed in any of the documents cited in the international search report, nor could it be deduced easily from disclosures in any of the documents cited in the international search report.

Claims 4-6 are not novel and do not involve an inventive step in the light of Document 1 or Document 2 cited in the international search report.

The values for the microvickers hardness or Noop hardness of the conductive carbon film, resistance and hydrogen content of the inventions disclosed in Documents 1 and 2 overlap with those in the inventions set forth in Claims 4-6.

Claim 7 is not novel and does not involve an inventive step in the light of Document 1 cited in the international search report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/04719

Document 1 discloses lamination of a conductive diamond layer with a material such as porous carbon.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04719

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP,2000-58080,A	25 February 2000 (25.02.2000)	12 August 1998 (12.08.1998)	

[EX]

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

REC'D 28 SEP 2001

WIPO

PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 100124-WO-00	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04719	国際出願日 (日.月.年) 13.07.00	優先日 (日.月.年) 19.07.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ H01M8/02, H01M8/10		
出願人(氏名又は名称) 住友電気工業株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☒ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 22.12.00	国際予備審査報告を作成した日 18.09.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 原 賢一 (印)	4X 9062
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT.35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	2-3	有
	請求の範囲	1, 4-9	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	2-3	有
	請求の範囲	1, 4-9	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 3-25857 A (出光石油化学株式会社) 4. 2月. 1991 (04. 02. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)
 文献2: JP 10-255823 A (旭硝子株式会社) 25. 9月. 1998 (25. 09. 98), 特許請求の範囲, 第3頁右欄35-38行 (ファミリーなし)

請求の範囲1、8-9は、国際調査報告で引用した文献1、文献2により新規性、進歩性を有しない。

上記引用文献1には、燃料電池用セパレータの表面を導電性ダイヤモンド類層をコーティングすること、ダイヤモンドが硬質であること (第2頁右上欄8-14行)、導電性ダイヤモンド類層をスパッタリング法等で形成することが記載されている (第4頁右上欄12行-左下欄6行)。

固体高分子電解質型燃料電池は燃料電池に包含され、請求の範囲1は上記引用文献1に記載のものと差異が認められない。又、上記引用文献1に記載の事項を、固体高分子電解質型燃料電池に適用することも当業者ならば容易になし得るものと認められる。

上記引用文献2には、固体高分子型燃料電池のセパレータの表面に導電性炭素材料を含有する層を形成することが記載され、導電性炭素材料を含有する層を形成するにはCVD法、PVD法、溶射等の方法を用いることが記載されている (第3頁右欄35-38行)。

請求の範囲1に係る発明において、「硬質炭素膜」の「硬質」は定性的な記載でどのような炭素膜を硬質としているのか明瞭でないが、請求の範囲1に係る発明の製造方法 (第3頁14-17行) が、上記引用文献2に記載のものと同様であるので、上記引用文献2に記載のものにおいても、硬質炭素膜が形成されているものと認められる。

請求の範囲2、3に係る発明の、導電性硬質炭素膜とセパレータ基体との間に、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物のうちいずれかの単層膜、または2種以上を含む積層膜あるいは混合物膜からなる中間層を挿入することは、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されておらず、又、国際調査報告で引用したいずれの文献に記載されたものから容易に発明できたものでもない。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
--------------	------------------	------------------	------------------------------

J P, 2000-58080, A ...25. 02. 00 12. 08. 98
[EX]

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

補充欄（いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること）

第 V 欄の続き

請求の範囲 4 - 6 は、上記引用文献 1、上記引用文献 2 により新規性、進歩性を有しない。

上記引用文献 1、上記引用文献 2 に記載のものにおいて、導電性炭素膜のマイクロビッカース硬度あるいはヌープ硬度、抵抗率、水素含有量で、請求項 4 - 6 に係る発明と重複する範囲を有するものと認められる。

請求の範囲 7 は、上記引用文献 1 により新規性、進歩性を有しない。

上記引用文献 1 には、導電性ダイヤモンド類層を多孔質カーボン等の材料に積層することが記載されている（第 2 頁右上欄 16 行 - 左下欄 2 行）。

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 100124-W0-00	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04719	国際出願日 (日.月.年) 13.07.00	優先日 (日.月.年) 19.07.99
出願人(氏名又は名称) 住友電気工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) -

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 3-25857, A (出光石油化学株式会社) 4. 2月. 1991 (04. 02. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4-9 2-3
X A	JP, 10-255823, A (旭硝子株式会社) 25. 9月. 1998 (25. 09. 98), 特許請求の範囲, 第3頁右欄35-38行 (ファミリーなし)	1, 4-6, 8-9 2-3, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 10. 00

国際調査報告の発送日

07.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-272731, A (マツダ株式会社) 20. 10月. 1995 (20. 10. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 57-105974, A (東京芝浦電気株式会社) 1. 7月. 1982 (01. 07. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
EX EA	J P, 2000-58080, A (三菱マテリアル株式会社) 25. 2月. 2000 (25. 02. 00), 特許請求の範囲, 第3頁右欄35-44行 (ファミリーなし)	1,4-6,8-9 2-3,7

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001)

PCT

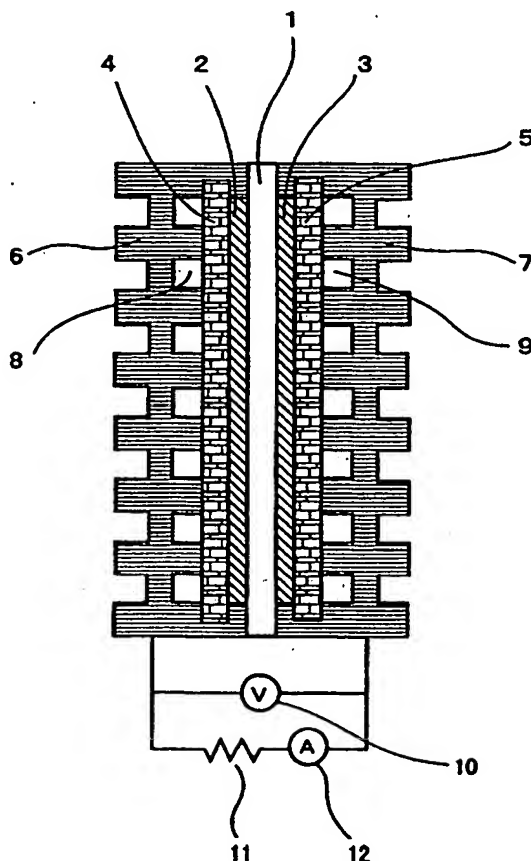
(10) 国際公開番号
WO 01/06585 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04719 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奥田伸之 (OKUDA, Nobuyuki) [JP/JP]. 松井康之 (MATSUI, Yasuyuki) [JP/JP]. 曾我部浩一 (SOGABE, Koichi) [JP/JP]. 日方 威 (HIKATA, Takeshi) [JP/JP]. 大久保総一郎 (OKUBO, Soichiro) [JP/JP]. 大原久典 (OHARA, Hisanori) [JP/JP]. 織田一彦 (ODA, Kazuhiko) [JP/JP]. 辻岡正憲 (TSUJIOKA, Masanori) [JP/JP]. 上村 卓 (UEMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).
(22) 国際出願日: 2000 年 7 月 13 日 (13.07.2000)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願平11/204173 1999 年 7 月 19 日 (19.07.1999) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka (JP).
(74) 代理人: 上代哲司, 外(JODAI, Tetsuji et al.); 〒554-0024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: SEPARATOR FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTIC FUEL BATTERY

(54) 発明の名称: 固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ



(57) Abstract: A separator for a solid polymer electrolytic fuel battery comprising layer-built unit cells each of which comprises a solid polymer electrolytic film, catalyst electrode layers arranged on both sides of the film, a gas diffusing electrode, and the separator, characterized in that at least a portion of the separator, in contact with the gas diffusing electrode, is covered with a coating including a conductive hard carbon film. By using this separator, a solid polymer electrolytic fuel battery having an excellent corrosion resistance and a small internal electric resistance can be provided.

[続葉有]

WO 01/06585 A1



(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, JP, KR, NO, SG, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

固体高分子電解質膜と、その両側に配置された触媒電極層とガス拡散電極及びセパレータからなる単セルを積層した燃料電池において、少なくともガス拡散電極と接触するセパレータの部位が、導電性硬質炭素膜を含む被覆層で被覆されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータを提供する。

この固体高分子電解質型燃料電池用セパレータを用いることにより耐食性に優れた内部電気抵抗の小さな固体高分子電解質型燃料電池を提供することが出来る。

明細書

固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ

技術分野

- 5 本発明は、燃料電池の内部電気抵抗を低減できる燃料電池用セパレータ及びこのセパレータを用いた固体高分子電解質型燃料電池に関する。

背景技術

- 固体高分子電解質型燃料電池の一つのセル（単セル）の概念図を図 1 に示す。セルは固体高分子電解質膜 1、その両側に設けられた触媒電極層 2、3、更にその外側に設けられたガス拡散電極 4、5、更にその外側に設けられたセパレータ 6、7 によって構成される。

- このようなセルにおいて、ガス拡散電極 4 には燃料ガス（例えば水素ガス）を、ガス拡散電極 5 には酸化剤ガス（例えば酸素ガス）を流すと、固体高分子電解質膜を介して電気化学的反応が進行して電子が発生する。この電子を、触媒電極層からガス拡散電極、ガス拡散電極からセパレータという経路で外部回路へ取り出すことにより電気エネルギーが発生する。また単セルで発生可能な電圧は 1 ボルト前後であり、実際に使用される場面では多数の単セルを積層した燃料電池積層体としている。

- 20 このような燃料電池の動作原理において、セパレータ表面は良好な導電性を有していなければならない。またセパレータは燃料ガスや酸化剤ガスに曝されるために耐食性の高い材料でなければならない。そこで一般的にはカーボン材料をセパレータに用いることが検討されている（TOYOTA Technical Review Vol.47, No.2, Nov.1997 第 70 頁～第 75 頁、および特開
25 平 7-272731 号公報）。しかし、カーボン材料の機械的強度が低いために、比較的厚いセパレータを用いる必要があり、積層体の長さが長くなる、すなわちサイズが大きくなるという問題があった。同時に自動車などに搭載する際には、振動によるセパレータの破損も問題視されていた。

そこでセパレータに金属板を用いる方法が検討されているが、要求される耐食性を持つ金属あるいは合金材料は高価なものが多い。比較的安価なステンレス鋼やアルミ合金では耐食性が不十分であるために、接触抵抗の上昇により燃料電池の内部電気抵抗が上昇してしまうという問題があった

5

この問題に対して、例えば特開平 10-308226 号公報によれば、セパレータ基体がアルミニウム、鉄、ステンレス鋼等によって構成され、その表面のうちの少なくともガス拡散電極との接触面にカーボンを含む膜を付着させたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池が提案されている。また、特開 2000-67881 号公報によれば、低電気抵抗金属板を水素含有量が 1 原子%以上 20 原子%以下である非晶質炭素膜で被覆する燃料電池用セパレータが提案されている。しかしながらこのようなカーボン膜や非晶質炭素膜は機械的強度が低いため、すなわち膜硬度が低いために、車載時の振動などによってカーボン膜や非晶質炭素膜が損傷し、

10

15

セパレータの耐食性が損なわれるという問題があった。

発明の開示

本発明は、以上のような従来の技術に鑑みてなされたものであり、耐食性に優れたセパレータ及び内部電気抵抗の小さな燃料電池を提供するものである。

20

本発明は、固体高分子電解質膜と、その両側に配置された触媒電極層とガス拡散電極及びセパレータからなる単セルを積層した燃料電池において、機械的強度の高い金属などからなるセパレータ基体の表面のうち、少なくともガス拡散電極と接触する部位が、導電性と耐食性に優れた導電性硬質炭素膜で被覆されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータを提供する。

25

本発明においてセパレータ基体の材質及び形状などは特に限定されるものではないが、セパレータは車載用燃料電池として十分な機械的強度を持

った材質が望ましく、また、車載用燃料電池として十分な強度を持った構造となる形状が望ましい。コーティングされる導電性硬質炭素膜は、セパレータ基体の表面に直接あるいは中間層を介して形成される。また導電性硬質炭素膜はマイクロビッカース硬度あるいはヌープ硬度で8 GPa以上の硬度を有していることが特徴である。また導電性硬質炭素膜は $5 \times 10^{-4} \sim 10 \Omega \text{cm}$ の抵抗率を有していることが特徴である。また導電性硬質炭素膜はその膜中の水素含有量が1原子%未満であることが特徴である。前記セパレータ基体または中間層を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素が導電性硬質炭素膜中に含まれていることが特徴である。

- 10 中間層は、金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、特にその金属が周期律表のIVa、Va、V Ia族元素の炭化物、窒化物、炭窒化物のうちのいずれかの単層膜、または2種以上を含む積層膜あるいは混合物膜であることを特徴とする。

- 15 また導電性硬質炭素膜は、固体炭素を原料として用いたスパッタリング法あるいはカソードアークイオンプレーティング法、または炭化水素ガスを原料として用いたプラズマCVD法あるいはイオン化蒸着法により形成されていることを特徴とする。

- 20 本発明によれば、耐食性に優れた導電性硬質炭素膜を任意のセパレータ基体にコーティングすることにより、腐食によるセパレータ表面での接触抵抗の上昇を防ぐことができる。これは、導電性硬質炭素膜自身が極めて優れた耐食性を有しており、表面に不動態被膜などの高電気抵抗の物質を生じることがないためである。

- 25 また導電性硬質炭素膜は優れた密着強度を有していると同時に膜硬度が高く、車載時の振動などによる傷の発生が起きにくいために、信頼性の高いセパレータを作ることができる。導電性硬質炭素膜の硬度としてはマイクロビッカース硬度あるいはヌープ硬度が8 GPa以上であることが好ましい。このような高硬度膜を用いることで、初めて車載時の振動などに対する耐久性が得られる。硬度の測定法としては、ビッカース圧子を用いて

押し込み荷重 0.49 N 以下で測定するマイクロビッカース硬度か、またはヌープ圧子を用いて押し込み荷重 0.49 N 以下で測定するヌープ硬度である。

硬質炭素膜としてはダイヤモンド状炭素膜 (Diamond Like Carbon 膜、以後 DLC と称す) がその代表的材料であるが、一般的な DLC は電気抵抗が高く、多くの場合は電気絶縁性を示すことが知られている。このような電気絶縁性あるいは高電気抵抗の DLC は本用途には適しておらず、低電気抵抗の DLC が好ましい。導電性硬質炭素膜の電気抵抗値の値としては、 $5 \times 10^{-4} \sim 10 \Omega \text{ cm}$ の範囲にあることが望ましい。 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を下回る導電性硬質炭素膜は膜硬度も同時に低くなる (マイクロビッカース硬度で 8 GPa より低い) ため、好ましくない。 $10 \Omega \text{ cm}$ を上回ると接触抵抗が高くなるために好ましくない。なお電気抵抗の測定方法は、電気絶縁性の基体 (例えばシリカガラス) の表面に測定対象膜をコーティングし、4 端子法と呼ばれる測定法が用いられる。

またこれら低電気抵抗の導電性硬質炭素膜の水素含有量は 1 原子% 未満であることが望ましい。水素含有量が 1 原子% 以上の導電性硬質炭素膜は低電気抵抗にならないため、好ましくない。また、セパレータ基材または中間層を構成する元素が、導電性硬質炭素膜の中に混じり合うような形でコーティングされること、或いは、セパレータ基材または中間層を構成する元素のうち少なくとも 1 種類の元素が導電性硬質炭素膜に含まれていること、により密着性が高く剥離しにくい良質な導電性硬質炭素膜を形成することができる。

またセパレータ基体として軟質の金属を用いる際は特に、セパレータ基体と導電性硬質炭素膜との間に硬質の材質から成る中間層を挿入することが好ましい。このような硬質の中間層としては、周期律表の I V a、V a、V I a 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれか 1 種の単層または 2 種以上の多層あるいは混合物であることが好ましい。これらの中間層はいずれもマイクロビッカース硬度が 10 GPa 以上と高く、導電性硬質炭

素膜の傷に対する耐久性を更に高める効果を持つ。

高硬度且つ導電性の硬質炭素膜のコーティング方法としては、固体炭素を原料として用いたスパッタリング法あるいはカソードアークイオンプレーティング法、または炭化水素ガスを原料として用いたプラズマCVD法
5 あるいはイオン化蒸着法であることが好ましい。これらの手法を用いることで、優れた密着強度を付与することも同時に可能である。

図面の簡単な説明

図1は、固体高分子電解質型燃料電池の単セルの概略図である。

10 図2は、実施例4の試料のCr濃度の分布を示すグラフである。

符号の説明

1は固体高分子電解質膜、2, 3は触媒電極層、4, 5はガス拡散電極、
6, 7はセパレータ、8は燃料ガス、9は酸化剤ガス、10は電圧計、
15 11は負荷抵抗(1Ω)、12は電流計

実施の形態

本発明の具体的な実施の形態については実施例で示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

(実施例1)

SUS304からなるセパレータ基体の片面に、表1の膜材質・膜構造を持った表面被覆層を、各種手法を用いてコーティングした。表中のコーティングの手法でアークと示したものは、カソードアークイオンプレーティング法を略したものである。比較のためにSUS304からなるセパレータ基体の片面に金メッキ、鉛-カーボンの複合メッキを施したものも用意した。これらのセパレータとガス拡散電極(ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとした多孔質グラファイト板)、固体高分子電解質膜(正極
25

側にPt触媒、負極側にPt-Ru触媒をそれぞれ被覆したもの)とを図1の構造になるように接触させて単セルを組み立て、水素と酸素を用いて実際に発電させた。

- 発電時の電流密度は 0.1 A/cm^2 とした。セパレータとガス拡散電極との間の電気抵抗値の経時変化については、発電前と所定の時間発電した後で、図1における2～6間の電気抵抗値を測定し、初期の電気抵抗値を1として表した。また全ての本発明品及び比較例について、実際に燃料電池を組み立てる前に、セパレータとガス拡散電極とを軽く擦る操作を行ない、車載時の振動による表面被覆層へのダメージを模擬した。結果を表1に示す。表1より明らかなように、本発明品は長時間の発電動作において、安定した内部電気抵抗値を示すことが判った。

表 1

資料番号	中間層		導電性硬質炭素膜				内部抵抗の経時変化 (初期値を1)		
	膜材質	膜厚 (μm)	手法	膜厚 (μm)	手法	膜硬度 (GPa)	抵抗率 (Ωcm)	開始前	5時間後 100時間後
1	—	—	—	1.2	スハ [°] ツタ	10	3×10^{-3}	1.00	1.00 1.03
2	—	—	—	0.5	フ [・] ク	18	5×10^{-2}	1.00	1.02 1.05
3	TiN	1.5	フ [・] ク	0.2	スハ [°] ツタ	13	6×10^{-4}	1.00	1.01 1.07
4	ZrCN	2.5	フ [・] ク	0.3	フ [・] ク	15	4	1.00	1.00 1.03
5	HfC	3.5	スハ [°] ツタ	1.6	スハ [°] ツタ	9	5	1.00	1.00 1.02
6	VN	0.8	フ [・] ク	1.4	フ [°] フス [°] フCVD	30	3	1.00	1.00 1.05
7	NbC	1.3	スハ [°] ツタ	1.5	スハ [°] ツタ	8.5	8×10^{-2}	1.00	1.00 1.02
8	TaCN	2	フ [・] ク	1.1	イオン化蒸着	22	7	1.00	1.03 1.07
9	CrN	1.5	フ [・] ク	0.9	スハ [°] ツタ	17	2×10^{-2}	1.00	1.00 1.03
10	MoC	3	スハ [°] ツタ	2.5	フ [・] ク	16	4×10^{-1}	1.00	1.00 1.01
11	WC	2	スハ [°] ツタ	2.4	フ [°] フス [°] フCVD	25	5×10^{-1}	1.00	1.00 1.02
12	CrN	0.7	体化蒸着	1.2	イオン化蒸着	11	2×10^{-3}	1.00	1.00 1.01
13	—	—	—	1.1	フ [・] ク	12	7×10^{-2}	1.00	1.05 1.40
14	—	—	—	1.3	フ [°] フス [°] フCVD	28	5	1.00	1.25 1.50
15	CrCN	1.5	フ [・] ク	1.2	スハ [°] ツタ	16	7×10^{-3}	1.00	1.02 1.06
16	NbC	2.5	フ [・] ク	1.1	フ [・] ク	9	4	1.00	1.40 1.75
17	WC	3.5	スハ [°] ツタ	1.3	フ [°] フス [°] フCVD	30	3	1.00	1.30 1.43
18	CrN	0.5	フ [・] ク	0.5	フ [・] ク	20	5×10^{-1}	1.00	1.00 1.01
19	金メッキ	5	湿式メッキ	—	—	—	—	1.00	5.05 *
20	Pb-Cメッキ	10	分散メッキ	—	—	—	—	1.00	5.35 *
21	(基材のまま)							1.00	9.86 *

*内部抵抗が上昇し発電継続不能

(実施例 2)

実施例 1 と同様に、S U S 3 1 6 からなるセパレータ基体の片面に、表 2 の膜材質・膜構造を持った表面被覆層を、各種手法を用いてコーティングした。比較のために S U S 3 1 6 からなるセパレータ基体の片面に金メッキ、鉛-カーボンの複合メッキを施したものも用意した。これらのセパレータとガス拡散電極（ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとした多孔質グラファイト板）、固体高分子電解質膜（正極側に P t 触媒、負極側に P t - R u 触媒をそれぞれ被覆したもの）とを図 1 の構造になるように接触させて単セルを組み立て、水素と酸素を用いて発電させた。

- 10 発電時の電流密度は 0.1 A/cm^2 とした。セパレータとガス拡散電極との間の電気抵抗値の経時変化については、実施例 1 と同じ方法で評価した。また全ての本発明品及び比較例について、実際に燃料電池を組み立てる前に、セパレータとガス拡散電極とを軽く擦る操作を行ない、車載時の振動による表面被覆層へのダメージを模擬した。結果を表 2 に示す。表 2
- 15 より明らかなように、本発明品は長時間の発電動作において、安定した内部電気抵抗値を示すことが判った。

表 2

資料 番号	中間層			導電性硬質炭素膜				内部抵抗の経時変化 (初期値を1)		
	膜材質	膜厚 (μm)	手法	膜厚 (μm)	手法	膜硬度 (GPa)	抵抗率 (Ω cm)	開始前	5時間後	100時間後
22	—	—	—	1.2	スハ°ツタ	11	2×10^{-3}	1.00	1.00	1.01
23	—	—	—	0.5	フ・ク	18	5×10^{-2}	1.00	1.00	1.02
24	TiN	1.5	フ・ク	0.2	スハ°ツタ	13	6×10^{-4}	1.00	1.01	1.08
25	ZrCN	2.5	フ・ク	0.3	フ・ク	17	7	1.00	1.00	1.01
26	HfC	3.5	スハ°ツタ	1.6	スハ°ツタ	8	5	1.00	1.00	1.01
27	VN	0.8	フ・ク	1.4	フ°ラス°VCVD	28	4	1.00	1.00	1.02
28	NbC	1.3	スハ°ツタ	1.5	スハ°ツタ	8.5	9×10^{-2}	1.00	1.00	1.01
29	TaCN	2	フ・ク	1.1	イオン化蒸着	22	6	1.00	1.01	1.05
30	CrN	1.5	フ・ク	0.9	スハ°ツタ	10	3×10^{-2}	1.00	1.00	1.02
31	MoC	3	スハ°ツタ	2.5	フ・ク	16	4×10^{-1}	1.00	1.00	1.01
32	WC	2	スハ°ツタ	2.4	フ°ラス°VCVD	25	5	1.00	1.00	1.01
33	CrN	0.7	体化蒸着	1.2	イオン化蒸着	12	6×10^{-3}	1.00	1.00	1.02
34	—	—	—	1.1	フ・ク	11	5×10^{-2}	1.00	1.05	1.38
35	—	—	—	1.3	フ°ラス°VCVD	30	8	1.00	1.15	1.40
36	CrCN	1.5	フ・ク	1.2	スハ°ツタ	16	6×10^{-2}	1.00	1.02	1.07
37	NbC	2.5	フ・ク	1.1	フ・ク	9	6	1.00	1.40	1.75
38	WC	3.5	スハ°ツタ	1.3	フ°ラス°VCVD	32	5	1.00	1.30	1.41
39	CrN	0.5	フ・ク	0.5	フ・ク	19	7×10^{-1}	1.00	1.00	1.01
40	金メッキ	5	湿式メッキ	—	—	—	—	1.00	4.80	*
41	Pb-Cメッキ	10	分散メッキ	—	—	—	—	1.00	5.12	*
42	— (基材のまま)							1.00	8.50	*

実施例

比較例

* 内部抵抗が上昇し発電継続不能

(実施例 3)

実施例 1、実施例 2 と同様に、J I S - H 4 0 0 0 で規定された合金番号 A 5 0 5 2 であるアルミニウムを 9 6 質量%以上含むアルミニウム合金からなるセパレータ基体の片面に、表 3 の膜材質・膜構造を持った表面被覆層を、各種手法を用いてコーティングした。比較のために同じアルミニウム合金からなるセパレータ基体の片面に金メッキ、鉛-カーボンの複合メッキを施したものも用意した。これらのセパレータとガス拡散電極（ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとした多孔質グラファイト板）、固体高分子電解質膜（正極側に P t 触媒、負極側に P t - R u 触媒をそれぞれ被覆したもの）とを図 1 の構造になるように接触させて単セルを組み立て、水素と酸素を用いて発電させた。

発電時の電流密度は 0.1 A/cm^2 とした。セパレータとガス拡散電極との間の電気抵抗値の経時変化については実施例 1 と同じ方法で評価した。また全ての本発明品及び比較例について、実際に燃料電池を組み立てる前に、セパレータとガス拡散電極とを軽く擦る操作を行ない、車載時の振動による表面被覆層へのダメージを模擬した。結果を表 3 に示す。表 3 より明らかなように、本発明品は長時間の発電動作において、安定した内部電気抵抗値を示すことが判った。尚、実施例 3 については水素含有量を測定した。この検出された水素は試料に付着した水分の可能性がある。

表 3

資料 番号	中間層			導電性硬質炭素膜					内部抵抗の経時変化 (初期値を1)		
	膜材質	膜厚 (μm)	手法	膜厚 (μm)	手法	膜硬度 (GPa)	抵抗率 (Ωcm)	水素含有量 (原始%)	開始前	5時間後	100時間後
43	—	—	—	1.2	スパッタ	15	4×10^{-3}	0.5	1.00	1.01	1.05
44	—	—	—	0.5	フック	19	3×10^{-2}	0.3	1.00	1.05	1.20
45	TiN	1.5	フック	0.2	スパッタ	12	5×10^{-4}	0.6	1.00	1.01	1.08
46	ZrCN	2.5	フック	0.3	フック	11	2	0.3	1.00	1.00	1.01
47	HfC	3.5	スパッタ	1.6	スパッタ	7	7	0.8	1.00	1.00	1.01
48	VN	0.8	フック	1.4	フック + CVD	21	6	5.0	1.00	1.00	1.02
49	NbC	1.3	スパッタ	1.5	スパッタ	8.5	7×10^{-2}	0.4	1.00	1.00	1.01
50	TaCN	2	フック	1.1	体化蒸着	22	4	0.5	1.00	1.01	1.11
51	CrN	1.5	フック	0.9	スパッタ	12	8×10^{-3}	0.2	1.00	1.00	1.02
52	MoC	3	スパッタ	2.5	フック	16	5×10^{-1}	0.6	1.00	1.00	1.01
53	WC	2	スパッタ	2.4	フック + CVD	27	3	3.8	1.00	1.00	1.01
54	CrN	0.7	体化蒸着	1.2	体化蒸着	16	20	0.9	1.00	1.00	1.02
55	—	—	—	1.1	フック	9	12	0.7	1.00	1.03	1.09
56	—	—	—	1.3	フック + CVD	31	8	0.9	1.00	1.01	1.03
57	CrCN	1.5	フック	1.2	スパッタ	10	5×10^{-3}	0.5	1.00	1.02	1.05
58	NbC	2.5	フック	1.1	フック	9	2	0.8	1.00	1.40	1.79
59	WC	3.5	スパッタ	1.3	フック + CVD	24	3	4.5	1.00	1.30	1.36
60	CrN	0.5	フック	0.5	フック	22	2×10^{-1}	0.3	1.00	1.00	1.01
61	金メッキ	5	湿式メッキ	—	—	—	—	—	1.00	6.21	*
62	Pb-Cメッキ	10	分散メッキ	—	—	—	—	—	1.00	7.51	*
63					(機材のまま)				1.00	12.30	*

* 内部抵抗が上昇し発電継続不能

(実施例 4)

- SUS 304 からなるセパレータ基体の片面に、表 4 の膜材質・膜構造を持った表面被覆層を、カソードアークイオンプレーティング法によりコーティングした。試料番号 6 4 の試料は最初に中間層のみを成膜し、その後 1 分間中間層と導電性硬質炭素膜を同時に成膜した後、導電性硬質炭素膜のみを形成した。一方、試料番号 6 5 の資料は、中間層のみを成膜した後、導電性硬質炭素膜のみを成膜した。内部電気抵抗の経時変化を測定した結果、試料番号 6 4 の試料では 200 時間経過後も内部電気抵抗はほとんど上昇せず優れた特性であることがわかった。

表 4

試料 番号	中間層		導電性硬質炭素膜						内部抵抗の経時変化(初期値を1)		
	膜厚 (μm)	手 法	膜厚 (μm)	手 法	膜硬度 (GPa)	抵抗率 (Ωcm)	中間層成膜との 同時成膜時間	水素含有量 (原子%)	開始前	5 時間後	200 時間後
6 4	約 1.0	アーク	約 1.0	アーク	23	5×10^{-1}	1 分	0.8	1.00	1.00	1.01
6 5	1.0	アーク	1.0	アーク	23	5×10^{-1}	無し	0.4	1.00	1.00	1.05

SIMS (2次イオン質量分析装置) により膜の深さ方向のCr濃度を分析した結果、図2に示すとおり、試料番号64の試料ではCrが導電性硬質炭素膜に含まれている状態であることがわかった。一方、試料番号65の資料では導電性硬質炭素膜中にCrはほとんど含まれていなかった。

5 尚、図2の横軸の測定経過時間は試料の表面からの深さに対応するものである。

産業上の利用可能性

10 本発明によれば、長期間にわたって高い信頼性を有する固体高分子電解質型燃料電池を得ることができ、有用である。

請求の範囲

1. 固体高分子電解質膜と、その両側に配置された触媒電極層とガス拡散電極及びセパレータからなる単セルを積層した燃料電池において、少なくともガス拡散電極と接触するセパレータの部位が、導電性硬質炭素膜で被覆されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。
2. 前記導電性硬質炭素膜とセパレータ基体との間に、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物のうちのいずれかの単層膜、または2種以上を含む積層膜あるいは混合物膜からなる中間層を挿入することを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。
3. 前記中間層の金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物の金属が、I V a、V a、V I a族の元素のうちのいずれか1種または2種以上であることを特徴とする請求項2記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。
4. 前記導電性硬質炭素膜のマイクロビッカース硬度あるいはヌープ硬度が、8 G P a以上の硬さであることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。
5. 前記導電性硬質炭素膜の抵抗率が、 $5 \times 10^{-4} \sim 10 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。
6. 前記導電性硬質炭素膜の水素含有量が1原子%未満であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。
7. 前記セパレータ基体または中間層を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素が前記導電性硬質炭素膜に含まれていることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

8. 固体炭素を原料として用いたスパッタリング法あるいはカソードアークイオンプレーティング法、または炭化水素ガスを原料として用いたプラズマCVD法あるいはイオン化蒸着法により形成された導電性硬質炭素膜で被覆されていることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。
9. 請求項1～請求項8のいずれかに記載のセパレータを用いた固体高分子電解質型燃料電池。

1

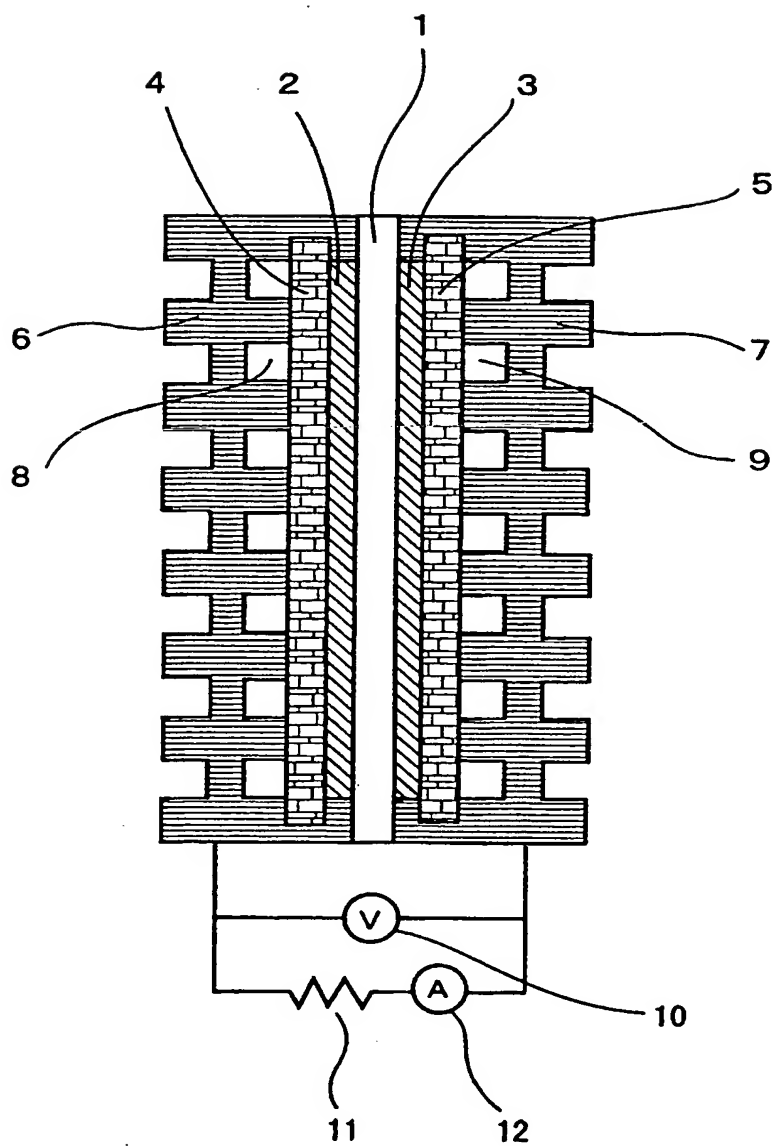
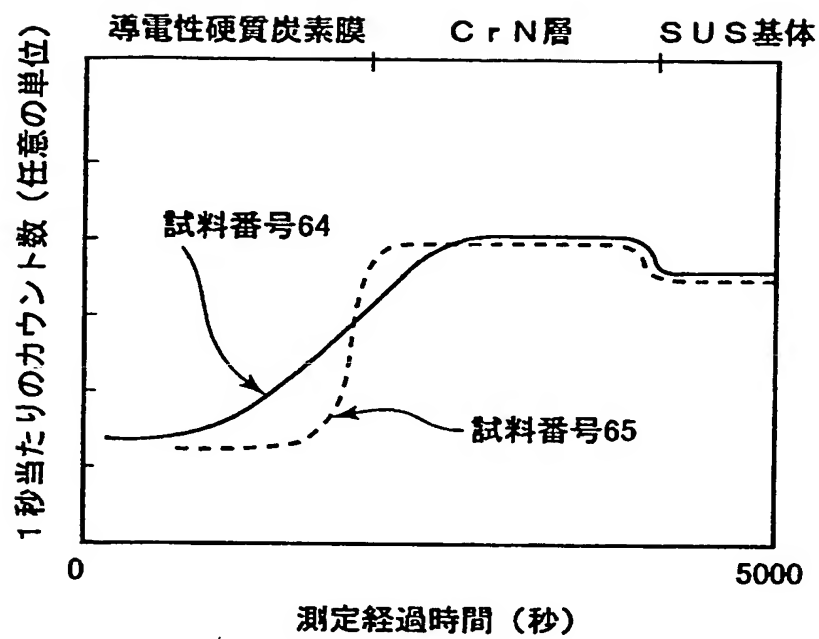


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 3-25857, A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 04 February, 1991 (04.02.91), Claims (Family: none)	1, 4-9 2-3
X A	JP, 10-255823, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25.09.98), Claims; page 3, right column, lines 35 to 38 (Family: none)	1, 4-6, 8-9 2-3, 7
A	JP, 7-272731, A (Mazda Motor Corporation), 20 October, 1995 (20.10.95), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 57-105974, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 01 July, 1982 (01.07.82), Claims (Family: none)	1-9
EX EA	JP, 2000-58080, A (Mitsubishi Materials Corporation), 25 February, 2000 (25.02.00), Claims; page 3, right column, lines 35 to 44 (Family: none)	1, 4-6, 8-9 2-3, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 October, 2000 (31.10.00)

Date of mailing of the international search report
07 November, 2000 (07.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 3-25857, A (出光石油化学株式会社) 4. 2月. 1991 (04. 02. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4-9 2-3
X A	J P, 10-255823, A (旭硝子株式会社) 25. 9月. 1998 (25. 09. 98), 特許請求の範囲, 第3頁右欄35-38行 (ファミリーなし)	1, 4-6, 8-9 2-3, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 10. 00

国際調査報告の発送日

07.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

印

4 X 9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-272731, A (マツダ株式会社) 20. 10月. 1995 (20. 10. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 57-105974, A (東京芝浦電気株式会社) 1. 7月. 1982 (01. 07. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
EX EA	J P, 2000-58080, A (三菱マテリアル株式会社) 25. 2月. 2000 (25. 02. 00), 特許請求の範囲, 第3頁右欄35-44行 (ファミリーなし)	1, 4-6, 8-9 2-3, 7